

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-090111

(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl.

C08K 3/08

C08K 3/22

C08L101/00

H01M 8/02

(21)Application number : 06-159132

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK  
WATANABE MASAHIRO

(22)Date of filing : 17.06.1994

(72)Inventor : WATANABE MASAHIRO  
UCHIDA HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 05172683

Priority date : 18.06.1993

Priority country : JP

## (54) SOLID POLYELECTROLYTE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. which is excellent in ion conductivity and crossover inhibition effect and is the most suitable as a membrane for an electrochemical cell, such as a solid-polyelectrolyte fuel cell, by imparting the capabilities of self-formation and retention of water to the compsn.

CONSTITUTION: The title compsn. comprises a solid polyelectrolyte comprising a cation exchange resin and/or an anion exchange resin and contg. 0.01-80wt.% (based on the polyelectrolyte) at least one metal catalyst selected from the group consisting of platinum, gold, palladium, rubidium, iridium, and ruthenium and 0.01-50wt.% (based on the polyelectrolyte) fine particles and/or fiber of metal oxide such as silica or titania.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3375200

[Date of registration]

29.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-90111

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/08	K A B			
	3/22	K A E		
C 0 8 L 101/00				
H 0 1 M 8/02		P 9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-159132

(22)出願日 平成6年(1994)6月17日

(31)優先権主張番号 特願平5-172683

(32)優先日 平5(1993)6月18日

(33)優先権主張国 日本(J P)

特許法第30条第1項適用申請有り 1994年4月1日

「日経マテリアル&テクノロジー 1994年No. 140」  
に発表

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71)出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(72)発明者 渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地8

(72)発明者 内田 裕之

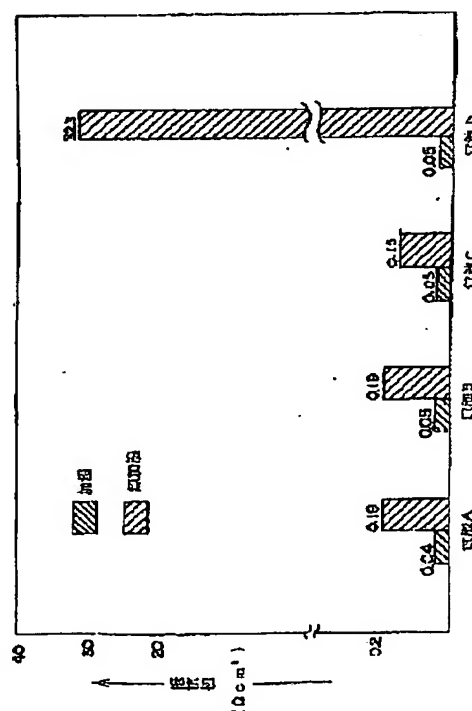
山梨県甲府市大手1丁目4番地4号棟11号  
室

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質組成物

(57)【要約】

【目的】 水の自己生成能力及び保持能力を有することにより、イオン伝導性及びクロスオーバー阻止効果に優れ、高分子固体電解質型燃料電池等の電気化学セル用の膜として最適な高分子固体電解質組成物を提供する。

【構成】 カチオン交換樹脂及び／又はアニオン交換樹脂から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ルビジウム、イリジウム及びルテニウムの金属触媒の中から少なくとも1つ以上を前記高分子固体電解質に対して0.01~80重量%の含有させると共に、シリカやチタニア等の金属酸化物の微細粒子及び／又は繊維を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01~50重量%含有してなる、高分子固体電解質組成物。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】カチオン交換樹脂又はアニオン交換樹脂から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びルテニウムの中から選ばれた金属触媒の少なくとも一つ以上を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01～80重量%含有させて成ることを特徴とする高分子固体電解質組成物。

【請求項2】カチオン交換樹脂又はアニオン交換樹脂から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びルテニウムの中から選ばれた金属触媒の少なくとも一つ以上を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01～80重量%含有させると共に、金属酸化物の微細粒子及び／又は繊維を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01～50重量%含有させて成ることを特徴とする高分子固体電解質組成物。

【請求項3】前記金属酸化物がシリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、マグネシア及び酸化スズより選ばれた1種であることを特徴とする請求項2の高分子固体電解質組成物。

【請求項4】上記酸化物がシリカ又はチタニアであることを特徴とする請求項2の高分子固体電解質組成物。

【請求項5】前記カチオン交換樹脂はパーフルオロカーボンスルホン酸、ポリサルフォン、パーフルオロカルボン酸、スチレンージビニルベンゼンスルホン酸の中から選ばれたことを特徴とする請求項1、2、3又は4の高分子固体電解質組成物。

【請求項6】前記アニオン交換樹脂はスチレンーブタジエン系アニオン交換樹脂であることを特徴とする請求項1、2、3又は4の高分子固体電解質組成物。

【請求項7】前記金属触媒は平均粒径が0.1μm以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6の高分子固体電解質組成物。

【請求項8】前記金属酸化物の微細粒子は平均一次粒度が0.1μm以下であると共に、前記金属酸化物の繊維は太さが6μm以下であることを特徴とする請求項2、3、4、5、6又は7記載の高分子固体電解質組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、イオン伝導性及びクロスオーバー阻止効果に優れた高分子固体電解質組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の高分子固体電解質としてはパーフルオロカーボンスルホン酸、ポリサルフォン、パーフルオロカルボン酸、スチレンージビニルベンゼンスルホン酸のカチオン交換樹脂及びスチレンーブタジエン系アニオン交換樹脂が知られている。特に、パーフルオロカーボンスルホン酸は、デュポン社が開発したフッ素化樹脂で商品名ナフィオンとして知られており、化学的安定性、耐熱性に優れた高分子固体電解質として注目されて

2

いる。ナフィオンはテトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体をベースとし、イオン交換基としてスルホン基を有したものである。

【0003】上記した高分子固体電解質のうち粒状のものは、カラム等に充填し、イオン交換カラムとして純水の製造等に使用されている。また、高分子固体電解質を薄膜状に製膜したものは、高分子固体電解質燃料電池をはじめ、種々の電気化学セルのイオン交換膜として用いられている。高分子固体電解質型電気化学セルは化学エネルギーを電気エネルギーに変換するもので、例えば燃料電池を例にとると、アノードに水素ガスやメタノール等の燃料が、またカソードに酸素ガスや過酸化水素等の酸化剤が供給され、アノード又はカソード電極上での電子授受反応に対応する電流が高分子固体電解質膜中（イオン交換膜中）を流れる。その電流の流れは、アノードからカソードに向かった陽イオンの移動、又はカソードからアノードに向かった陽イオンの移動によってもたらされる。このイオンの移動は、前記イオン交換基で形成される三次元ネットワーク層内に水が存在することによりイオンの移動が起こると言われている。しかし、高分子固体電解質膜が乾燥すると、高分子固体電解質膜の電気抵抗、所謂比抵抗が大きくなりイオン伝導性は著しく低下する性質がある。それ故、高分子固体電解質膜が充分湿潤しているほど比抵抗が小さくなるので、高分子固体電解質膜中を電流が流れる時のエネルギー損失が少なくなり高性能の高分子固体電解質型燃料電池を得ることができる。また、充分に湿潤した高分子固体電解質膜は、例えば、アノードに供給される水素ガス及びカソードに供給される酸素ガスが高分子固体電解質膜をそのまま通りぬけてリークする所謂クロスオーバーを阻止することができる。

【0004】このように、高分子固体電解質膜の乾燥を防止すると共にクロスオーバーを阻止して高分子固体電解質膜のイオン伝導性を向上させるには、高分子固体電解質膜を充分且つ適切に水管理することが重要なポイントになる。このことから、従来の高分子固体電解質膜の水管理として、アノードに供給する水素ガスに水蒸気を飽和させて高分子固体電解質膜を間接的に加湿する間接加湿法、又は、高分子固体電解質膜に吸湿性の撚糸状の繊維を挟んでサンドイッチした構造にし、前記繊維を介して高分子固体電解質膜を直接的に加湿する直接加湿法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記間接加湿法は、高分子固体電解質型電気化学セルの負荷の変動に追従して、水蒸気圧を充分制御できず、高分子固体電解質膜が乾燥したり、逆に触媒層を濡らし過ぎる為、高分子固体電解質型電気化学セルの特性低下をもたらす欠点がある。また、水素ガスに多くの水蒸気を供給させる為、水素ガスが希釈されてその分だけ分圧が低下

(3)

3

することにより加圧運転が必要になると共に、電極触媒中の水素ガスの拡散も阻害される為、高分子固体電解質型電気化学セルの特性低下をもたらす欠点がある。この対策として、高分子固体電解質膜の膜厚を薄くして高分子固体電解質膜自体の比抵抗を下げることににより加湿量を低減し、前記欠点を解消する試みもなされている。しかし、膜厚を薄すると、前記クロスオーバーが発生し易くなり、セル電圧を低下させる欠点がある。

【0006】一方、前記直接加湿法のように、高分子固体電解質膜に撚糸状の繊維をサンドイッチした構造にすることで、高分子固体電解質膜への加湿はできるものの、繊維を挟んでサンドイッチにする分だけ膜厚が厚くなりイオン伝導性の低下を招く為、根本的な解決にはなりにくいという問題がある。従って、従来の高分子固体電解質膜の水管理は上記したようにデメリットが多く、満足できるものではなかった。

【0007】本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、水の自己生成能力及び保持能力を有することにより、イオン伝導性及びクロスオーバー阻止効果に優れ、高分子固体電解質型燃料電池等の電気化学セル用として最適な高分子固体電解質組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決する為の手段】第1の発明は、水の自己生成能力を有することにより、イオン伝導性及びクロスオーバー抑制効果に優れ、高分子固体電解質型電気化学セル用の膜として改良された高分子固体電解質組成物に関するものであって、パーフルオロカーボンスルホン酸、ポリサルフォン、パーフルオロカルボン酸、スチレンージビニルベンゼンスルホン酸のカチオン交換樹脂及びスチレンーブタジエン系アニオン交換樹脂の群から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びビルテニウムの中から選ばれた金属触媒の少なくとも一つ以上を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01～80重量%含有して成ることを特徴とする。

【0009】第2の発明は、水の自己生成能力に加え水の保持能力を有することにより、イオン伝導性及びクロスオーバー抑制効果に優れ、高分子固体電解質型電気化学セルの膜として更に改良された高分子固体電解質組成物に関するものであって、カチオン交換樹脂又はアニオン交換樹脂から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びビルテニウムの中から選ばれた金属触媒の少なくとも一つ以上を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01～80重量%含有させると共に、金属酸化物の微細粒子及び／又は繊維を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01～50重量%含有させて成ることを特徴とする。なお、金属酸化物としてはシリカ( $\text{SiO}_2$ )、チタニア( $\text{TiO}_2$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ジルコニア( $\text{Zr}_2\text{O}$

4

3)、マグネシア( $\text{MgO}$ )、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )などが用いられるが、中でもシリカ、チタニアが望ましい。

【0010】本発明者は、イオン伝導性及びクロスオーバー阻止効果に優れた高分子固体電解質の改良について種々研究した結果、パーフルオロカーボンスルホン酸、ポリサルフォン、パーフルオロカルボン酸、スチレンージビニルベンゼンスルホン酸のカチオン交換樹脂及びスチレンーブタジエン系アニオン交換樹脂の群から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びビルテニウムの中から選ばれた金属触媒の少なくとも一つ以上を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01～80重量%含有した高分子固体電解質組成物は、水の自己生成能力を有し、これにより、高分子固体電解質を湿潤させてイオン伝導性を改良すると共に、クロスオーバーを阻止できることを見いだした。

【0011】即ち、高分子固体電解質中に前記触媒金属を含有させた高分子固体電解質組成物を用いて成膜して、高分子固体電解質型電気化学セルの高分子固体電解質膜(イオン交換膜)として用いると、高分子固体電解質膜中をクロスオーバーする水素ガス又はメタノール及び酸素ガス又は過酸化水素が高分子固体電解質膜中で反応して水を生成する。このように、本発明の高分子固体電解質組成物で成膜された高分子固体電解質膜は、クロスオーバーしてくる水素ガス及び酸素ガスを逆に利用して水を自己生成することにより自ら高分子固体電解質膜を湿潤させることができる。これにより、外部からの加湿を低減又は省略できるので、外部から多量に加湿することによる高分子固体電解質型電気化学セルの特性低下を抑制することができると共に、無加湿運転が可能になる。また、クロスオーバーが阻止されることにより水素ガス等の燃料及び酸素ガス等の酸化剤が対極に流れなくなるので、セル電圧の低下を防止することができると共に、高分子固体電解質膜の膜厚を薄くして高分子固体電解質膜自体の比抵抗を小さくし、イオン伝導性を改良することができる。

【0012】また、前記金属触媒を含有させた前記高分子固体電解質に、更にシリカやチタニアなどの金属酸化物の微細粒子及び／又は繊維を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01～50重量%含有させた高分子固体電解質組成物にすると、高分子固体電解質膜中で生成された水の保水能力を向上させることができる。これにより、生成された水が効率よく保持されるので、高分子固体電解質膜の乾燥が抑制され、イオン伝導性を更に改良できると共に、クロスオーバーの阻止効果を更に向上させることができる。

【0013】本発明において、高分子固体電解質に分散状態で含有される金属触媒の含有量は、前記した通り高分子固体電解質の重量に対して0.01～80重量%

(4)

5

で、好ましくは0.1～15重量%が望ましい。また、前記金属触媒の平均粒径は、0.1 $\mu$ m以下、好ましくは0.01 $\mu$ m以下が望ましい。なぜなら、平均粒径が細かい方が高分子固体電解質への分散性が良くなるので、クロスオーバー阻止効果が大きくなると共に、含有する触媒量を低減することができる。

【0014】また、高分子固体電解質に高分散状態で含有される金属酸化物の微細粒子は無定形の結晶構造を有し、平均一次粒度が0.1 $\mu$ m以下、好ましくは0.01 $\mu$ m以下が望ましい。尚、この金属酸化物は高純度、高比表面積(BET法130m<sup>2</sup>/g以上)のものが好ましい。また、金属酸化物の繊維は太さが5 $\mu$ m以下であることが望ましい。なぜなら、平均一次粒度が0.1 $\mu$ m以上の粒子及び太さが5 $\mu$ m以上の繊維の場合は、高分子固体電解質組成物の比抵抗を低下させる効果が小さく実用的でない。また、含有量としては、前記の通り高分子固体電解質の重量に対して0.01～50重量%であり、好ましくは0.1～20重量%であることが望ましい。なぜなら、高分子固体電解質組成物に含有される金属酸化物の含有率が0.01重量%以下又は50重量%以上では、比抵抗の改良効果が認められなくなる。

【0015】また、シリカ、チタニア等金属酸化物の微細粒子及び／又は繊維を高分子固体電解質に含有させる場合には、前記金属酸化物の微細粒子及び／又は繊維及び高分子固体電解質を夫々メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の親水性の溶剤に懸濁又溶解させた状態で混合すると、イオン交換膜の比抵抗が小さくなるので望ましい。この理由としては、親水性の溶剤を用いることにより、含有される金属酸化物の微細粒子及び／又は繊維が高分子固体電解質のイオン交換基(親水性)で形成される前記クラスター構造に近接した状態で含有され易くなることが推定される。

【0016】また、前記金属触媒及び金属酸化物の微細粒子及び／又は繊維を含有する高分子固体電解質としては、前記の通りパーフルオロカーボンスルホン酸、ポリサルホン、パーフルオロカルボン酸、スチレンージビニルベンゼンスルホン酸のカチオン交換樹脂及びスチレンーブタジエン系アニオン交換樹脂等を用いることができる。特に、パーフルオロカーボンスルホン酸(商品名…ナフィオン)は、耐薬品性、耐熱性に優れており好適である。

【0017】次に、本発明の高分子固体電解質組成物の製造、及び本発明の組成物を高分子固体電解質型電気化学セルの高分子固体電解質膜(イオン交換膜)として用いる場合の成膜方法の一例について説明する。

(A) 金属触媒のみを含有させる場合。

前記した高分子固体電解質の5重量%イソプロパノール溶液を、膜成型容器に流し込み室温乾燥後、60℃で減圧乾燥してイソプロパノールを除去して成膜する。次に、高分子固体電解質中のイオン交換基2モルに対して

6

1モルの白金錯体が交換するとした時の20倍量の白金アンミン錯体を含む蒸留水中に、前記高分子固体電解質膜を浸漬し、60℃で5時間振盪して白金錯体をシリカ含有高分子固体電解質に置換吸着させる。次に、蒸留水で4時間以上洗浄後、ヒドラジンの20倍等量を含む蒸留水中に浸漬し、60℃で5時間振盪して白金微粒子をシリカ含有高分子固体電解質中に析出させる。次に、4モル濃度の塩酸で処理してイオン交換基をプロトン化させた後、十分に洗浄してから乾燥する。

【0018】これにより、高分子固体電解質に金属触媒を高分散させた高分子固体電解質膜を作製することができる。

(B) 金属触媒と金属酸化物を含有させる場合。

先ず、前記した高分子固体電解質の5重量%イソプロパノール溶液と、前記高分子固体電解質重量に対して0.01～50重量%相当の金属酸化物の微細粒子及び／又は繊維(例えば、商品名…アエロジル380、日本アエロジル社製、平均一次粒度0.007 $\mu$ mのシリカやチタン化合物(化学式Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>])の加水分解で得た、平均一次粒度0.005 $\mu$ mのチタニア等を用いることができる)のイソプロパノール分散液(濃度…5g/l)を混合して超音波ホモジナイザーで良く攪拌する。次に、この溶液を膜成型容器に流し込み室温乾燥後、60℃で減圧乾燥してイソプロパノールを除去して成膜する。尚、押出し成型又はスクリーン印刷による成膜も可能である。また、前記微細粒子及び／又は繊維を高分子固体電解質に含有させる変形例としては、高分子固体電解質を製膜した後にその膜の表面に前記微細粒子及び／又は繊維を直接塗布し、その後ホットプレス等の加熱圧着処理等により表面層に微細粒子及び／又は繊維を埋め込む方法である。この場合、高分子固体電解質膜表面の微細粒子及び／又は繊維の含有率が0.01～50重量%になるようにする。

【0019】次に、上記方法で作製した金属酸化物含有高分子固体電解質膜に、金属触媒として白金微粒子を付加的に含有させる方法を説明する。先ず、高分子固体電解質中のイオン交換基2モルに対して1モルの白金錯体が交換するとした時の20倍量の白金アンミン錯体を含む蒸留水中に、前記金属酸化物含有高分子固体電解質膜を浸漬し、60℃で5時間振盪して白金錯体を金属酸化物含有高分子固体電解質に置換吸着させる。次に、蒸留水で4時間以上洗浄後、ヒドラジンの20倍等量を含む蒸留水中に浸漬し、60℃で5時間振盪して白金微粒子を金属酸化物含有高分子固体電解質中に析出させる。次に、4モル濃度の塩酸で処理してイオン交換基をプロトン化させた後、十分に洗浄してから乾燥する。

【0020】これにより、高分子固体電解質に金属触媒及び金属酸化物を高分散させた高分子固体電解質膜を作製することができる。尚、金属酸化物に予め白金を金属微粒子で担持させて、しかる後にその金属酸化物を前記

(5)

7

手法により高分子固体電解質に混入させても良い。以上説明したように、本発明の高分子固体電解質組成物は、水の自己生成能力と保持能力を有することにより、イオン伝導性及びクロスオーバー阻止効果に優れているので、高分子固体電解質型燃料電池をはじめ、イオン交換膜酸素センサー、イオン交換膜法による水電解セル、イオン交換膜型アセトアルデヒド合成等の電気化学セルの高分子固体電解質層として用いる場合は、この高分子固体電解質組成物を0.03~0.2mm程度、好ましくは0.05~0.1mm程度の薄膜状にしたものを用いることが望ましい。

【0021】

【作用】本発明の高分子固体電解質組成物は、高分子固体電解質に微細粒子の金属触媒（平均粒径が0.1μm以下）を、前記高分子固体電解質の重量に対して0.01~80重量%含有されるようにしたので、水の自己生成能力を有することができる。これにより、高分子固体電解質を湿潤させてイオン伝導性を改良すると共に、クロスオーバーを阻止できる。

【0022】即ち、この高分子固体電解質組成物を成膜して高分子固体電解質型電気化学セルの高分子固体電解質膜（イオン交換膜）として用いると、高分子固体電解質膜中をクロスオーバーしてくる燃料のガス又は液体

（例えば水素ガスやメタノール）及び酸化性のガス又は液体（例えば酸素ガスや過酸化水素）を逆に利用して水を生成することができる。これにより、高分子固体電解質組成物自体が水の自己生成能力を有し、外部から水を供給しなくとも、高分子固体電解質膜を湿潤させることができる。また、クロスオーバーが阻止されることにより水素ガス及び酸素ガスが対極に流れなくなるので、セル電圧の低下を防止することができると共に、高分子固体電解質膜の膜厚を薄くして高分子固体電解質膜自体の比抵抗を小さくすることができる。

【0023】また、前記金属触媒を含有させた前記高分子固体電解質に、更に金属酸化物の微細粒子及び／又は繊維を前記高分子固体電解質の重量に対して0.01~50重量%含有させた高分子固体電解質組成物にすると、高分子固体電解質膜中で生成された水の保持能力を向上させることができる。従って、本発明の高分子固体電解質組成物を用いれば、性能の良い高分子固体電解質型電気化学セルを作ることができる。

【0024】

【実施例】次に、本発明に係る高分子固体電解質組成物の好ましい実施例を記載するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

（実例1）高分子固体電解質に触媒金属及びシリカ又はチタニアを含有させた効果を調べるため、本発明の高分子固体電解質組成物で成膜した膜を、高分子固体電解質

8

膜として高分子固体電解質燃料電池を作製し、加湿状態及び無加湿状態での電池特性試験を行った。図1及び図2は作製した高分子固体電解質型燃料電池の構造であり、1は高分子固体電解質膜（イオン交換膜）、2はカソード触媒層、3はアノード触媒層、4は酸素の供給通路5を有するカソード集電体、6は水素の供給通路7を有するアノード集電体、8はシール材を示している。

【0025】そして、高分子固体電解質膜1として次の3通りの膜を作製し、膜厚はすべて60μmに統一した。また、カソード触媒層2、アノード触媒層3、酸素の供給通路5を有するカソード集電体4、及び水素の供給通路7を有するアノード集電体6及びシール材8は全て共通のものを使用した。

①電池A…前述した高分子固体電解質組成物の製造及び成膜方法（A）によりナフィオンに白金を含有させた高分子固体電解質膜を使用。この高分子固体電解質膜の白金触媒の含有量はナフィオンに対して5.8重量%とした。

【0026】②電池B…前述した高分子固体電解質組成物の製造及び成膜方法（B）により、ナフィオンに白金とシリカを含有させた高分子固体電解質膜を使用。この高分子固体電解質膜の白金触媒の含有量はナフィオンに対して5.8重量%、シリカの含有量はナフィオンに対して5重量%とした。

③電池C…前述した高分子固体電解質組成物の製造及び成膜方法（B）により、ナフィオンに白金とチタニアを含有させた高分子固体電解質膜を使用。この高分子固体電解質膜の白金触媒の含有量はナフィオンに対して5.8重量%、チタニアの含有量はナフィオンに対して5重量%とした。

④電池D…比較例としてナフィオンのみの高分子固体電解質膜を使用した。

【0027】また、運転条件は以下の条件で行った。  
反応ガス…水素（アノード側）、酸素（カソード側）  
セル運転温度…80℃

セル運転圧力…大気圧

その他の条件…加湿（予め80℃で加湿したアノードガスによる間接加湿）又は無加湿

そして、前記各電池A、B、Cについて電流を取り出さない時の抵抗値を測定し、その結果を図3に示した。また、前記各電池について加湿運転中及び無加湿運転中の650mVにおけるIR込みでの電流密度を測定し、その結果を図4に示した。

【0028】図3の結果から、加湿した場合は各電池の抵抗値は殆ど同等であるが、無加湿の場合の抵抗値は、電池Dが32.3Ωcm<sup>2</sup>であるのに対し、電池A及びBは0.19Ωcm<sup>2</sup>、また電池Cは0.15Ωcm<sup>2</sup>と明らかに低い値を示した。このことは、高分子固体電解質膜にクロスオーバーしてくる水素ガスと酸素ガスとにより水が生成され、これにより高分子固体電解質膜の



(6)

9

抵抗値が低くなったものと考察される。

【0029】また、図4の結果から、加湿運転中では、電池Dにおいても充分な特性が得られ、電流密度が電池A、B及びCよりも高くなる。電池Dが電池A、B及びCに比べ高い電流密度を示す理由としては、電流の流れが大きく、水を多く生成する限界電流付近では、高分子固体電解質膜中に白金やシリカがあることで水が抜けずに溜まってしまふことが考えられる。しかし、無加湿運転では、電池Dは、始め $6\text{mA}/\text{cm}^2$ の小さな電流値を流したところ、セル電圧が $-1\text{V}$ を越えてしまい運転不可能であった。これに対し、電池Aは $105\text{mA}/\text{cm}^2$ 、電池Bは $381\text{mA}/\text{cm}^2$ 、電池Cは $450\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を示した。特に、電池B及びCが高い電流密度を示したことは、高分子固体電解質膜にクロスオーバーしてくる水素ガスと酸素ガスが高分子固体電解質膜中の白金の触媒作用により水が生成され、生成された水がシリカやチタニアにより保持されることにより、高分子固体電解質膜の乾燥を防ぐためと考えられる。

【0030】上記結果から、電池A、B及びCの無加湿運転時における電流密度は、加湿運転時に比べてまだ小さく性能的に充分ではないが、無加湿運転が可能であることを示唆している。

(実例2) 実例1において作製した電池A、B、C及びDを用いて、加湿温度が $80^\circ\text{C}$ と、 $40^\circ\text{C}$ における電流密度と運転時間との関係を調べ、その結果を図5に示す。尚、テストに先立って各電池に乾燥ガスを通して高分子固体電解質膜を強制的に乾燥した。これは高分子固体電解質膜に金属触媒あるいは金属触媒とシリカ、金属触媒とチタニアを含有させた効果をより明確に調べるためである。また、セル運転温度は加湿温度と同じ温度で行い、電流密度の測定は加湿ポットの加熱を開始した時から行った。

【0031】その結果、図5から分かるように、 $80^\circ\text{C}$ 加湿の場合は、電池A、B、C及びDが略同じ特性曲線を描くが、電池A、B及びCは電池Dに比べ立ち上がりが早くなる傾向が見られた。これは、電池A、B及びCが水の自己生成能力があるので、加湿水蒸気を発生させる加湿ポットの温度がまだ低く水素ガスへの加湿が少ない時でも、高分子固体電解質膜を内部から湿潤させてイオン伝導性をいち早く高めるものと考察される。

【0032】一方、 $40^\circ\text{C}$ 加湿の場合は、電池Dは極めて小さな電流密度しか得られないのに対し、電池A、B及びCは $80^\circ\text{C}$ 加湿の場合に比べ緩い傾斜の立ち上がりになる傾向があるものの、 $80^\circ\text{C}$ 加湿の場合と同程度の電流密度を得ることができた。このように、本発明の高分子固体電解質組成物を成膜して高分子固体電解質型燃料電池の高分子固体電解質膜として用いることにより、加湿温度即ち運転温度を低下しても同等の電流密度が得られることから、電気出力の効率アップになると

10

共に、加湿ポット及びセルを運転温度にするまでの加熱時間が短くなるので、スタートアップ時間を短縮することができる。

【0033】尚、このテストでは高分子固体電解質膜に金属触媒あるいは金属触媒とシリカ、金属触媒とチタニアを含有させた効果をより明確に調べるため、テストに先立って各電池に乾燥ガスを通して高分子固体電解質膜を強制的に乾燥したが、実運転の際には、運転停止時に高分子固体電解質膜に水素ガスと酸素ガスを微量流しておく。これにより、高分子固体電解質膜の金属触媒により水が生成され、運転停止時でも高分子固体電解質膜が乾燥することがないので、運転開始時の電流密度の立ち上がりをより早くすることができる。

【0034】

【発明の効果】第1の発明の高分子固体電解質組成物は、カチオン交換樹脂又はアニオン交換樹脂から選ばれた高分子固体電解質に、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びルテニウムの中から選ばれた金属触媒の少なくとも一つ以上を前記高分子固体電解質の重量に対して $0.01\sim 80$ 重量%含有させた。また、第2の発明の高分子固体電解質組成物は、第1の発明の高分子固体電解質組成物に更にシリカ、チタニア等の金属酸化物の微細粒子及び／又は繊維を前記高分子固体電解質の重量に対して $0.01\sim 50$ 重量%含有させた。これにより、これらの高分子固体電解質組成物を、高分子固体電解質型燃料電池等の電気化学セル用の高分子固体電解質膜（イオン交換膜）として用いると、水の自己生成能力に加え水の保持能力を有することができるので、以下の効果を奏することができ、性能のよい高分子固体電解質型電気化学セルを作製することができる。

【0035】①高分子固体電解質膜が水の自己生成能力及び保持能力を有しているのので、外部からの加湿量を低減できる。これにより、外部から多量に加湿することによる高分子固体電解質型電気化学セルの特性低下を抑制することができる。

②外部からの加湿量を低減できることにより、運転温度を低くできるので、電気出力の効率アップを図ることができると共に、運転開始時のスタートアップ時間を短縮させることができる。

【0036】③運転停止時に高分子固体電解質膜に燃料のガス又は液体と酸性性のガス又は液体とを微量流しておく、高分子固体電解質膜の金属触媒により水が生成されると共に、生成した水をシリカ、チタニア等の金属酸化物に保持することができる。これにより、運転停止中でも高分子固体電解質膜が乾燥することがないので、運転開始時の電流密度の立ち上がりを早くすることができる。

【0037】④高分子固体電解質膜が水の自己生成能力及び保持能力を有しているのので、無加湿運転が可能である。

(7)

11

⑤クロスオーバーを阻止できることにより、燃料のガス又は液体及び酸化性のガス又は液体が対極に流れなくなるので、セル電圧の低下を防止できる。

⑥クロスオーバーを阻止できることにより、高分子固体電解質膜の膜厚を薄くして高分子固体電解質膜自体の比抵抗を小さくし、イオン伝導性を改良することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 高分子固体電解質型燃料電池の構成図

【図2】 高分子固体電解質型燃料電池の組立図

【図3】 電池A（ナフィオンに白金を含有させた高分子固体電解質組成物を成膜した高分子固体電解質膜を使用）、電池B（ナフィオンに白金とシリカを含有させた高分子固体電解質組成物を成膜した高分子固体電解質膜を使用）、電池C（ナフィオンに白金とチタニアを含有させた高分子固体電解質組成物の成膜した高分子固体電解質を使用）及び電池D（ナフィオンのみの高分子固体電解質を使用）の電流を取り出さない時の各電池の抵抗値の比較図

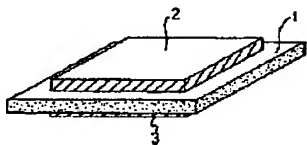
【図4】 前記各電池について加湿運転中及び無加湿運転中の650mVにおけるIR込みでの電流密度を測定した比較図

【図5】 前記各電池について加湿温度が80°Cと40°Cにおける電流密度と運転時間との関係図

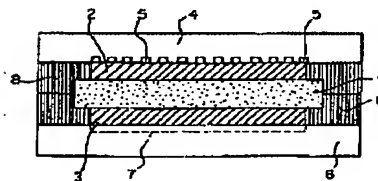
【符号の説明】

- 1…高分子固体電解質膜
- 2…カソード触媒層
- 3…アノード触媒層
- 4…カソード集電体
- 5…酸素ガス供給通路
- 6…アノード集電体
- 7…水素ガス供給通路
- 8…シール材

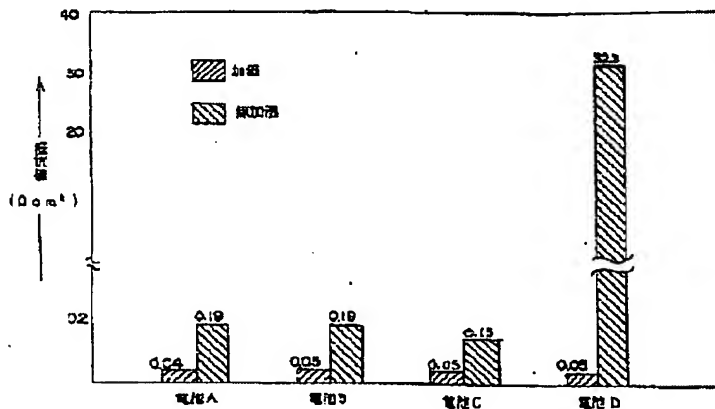
【図1】



【図2】



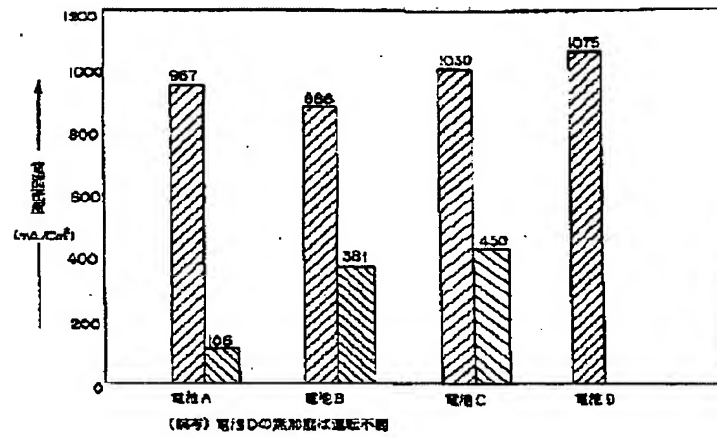
【図3】





(8)

【図4】



【図5】

